

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Mai 2001 (03.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/30958 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C11D 17/00**,
3/43, 3/20

Düsseldorf (DE). **ZAİKA, Dagmar**; Metzkausener Strasse
14, 40822 Mettmann (DE). **WORTMANN, Marion**; Am
Langen Weiher 34, 40589 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/10195**

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Oktober 2000 (17.10.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CN, CZ, DZ,
HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR,
UA, ZA.

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
199 51 635.9 26. Oktober 1999 (26.10.1999) **DE**

Veröffentlicht:
— *Mit internationalem Recherchenbericht.*

(71) Anmelder: **HENKEL KOMMANDITGE-
SELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]**; Henkelstrasse
67, 40589 Düsseldorf (DE).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

(72) Erfinder: **MEINE, Georg**; Hofstadt 4, 40822 Mettmann
(DE). **GIESEN, Brigitte**; Torfbruchstrasse 83a, 40625

(54) Title: **AQUEOUS MULTIPLE PHASE DETERGENT**

(54) Bezeichnung: **WÄSSRIGES MEHRPHASIGES REINIGUNGSMITTEL**

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous multiple phase detergent containing a tenside, especially a manual dishwashing detergent, comprising at least two continuous phases. The detergent has at least one lower, aqueous phase I and an upper, aqueous phase II which is not miscible with the first, and can be temporarily converted into an emulsion by shaking. Said detergent contains more than 2 wt. % of at least one organic solvent, can be used for cleaning hard surfaces, especially crockery, and is produced by directly mixing the raw materials, then re-mixing them and finally, allowing the product to stand in order to separate the temporary emulsion.

(57) Zusammenfassung: Ein Wäßriges flüssiges mehrphasiges tensidhaltiges Reinigungsmittel, insbesondere Handgeschirrspülmittel, mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wäßrige Phase I sowie eine mit dieser Phase nicht mischbare obere wäßrige Phase II aufweist, sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, enthält mehr als 2 Gew.-% mindestens eines organischen Lösungsmittels, läßt sich zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere von Geschirr, verwenden und durch Aufmischen unmittelbar aus seinen Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion herstellen.

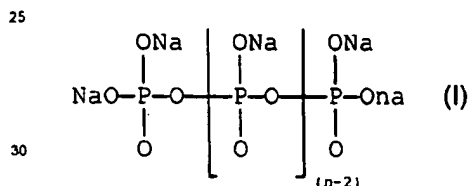
WO 01/30958 A1

"Wäßriges mehrphasiges Reinigungsmittel I"

Die Erfindung betrifft wäßrige mehrphasige flüssige Reinigungsmittel, insbesondere Handgeschirrspülmittel, die sich durch Schütteln temporär emulgieren lassen, deren Verwendung zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere von Geschirr, und ein Verfahren zu deren Herstellung.

Herkömmliche flüssige wäßrige Reinigungsmittel, insbesondere Handgeschirrspülmittel, liegen üblicherweise als homogene stabile Lösungen oder Dispersionen vor. Der Einsatz bestimmter, insbesondere hydrophober, Komponenten in solchen Mitteln zur Verbesserung der Reinigungsleistung bzw. der hautpflegenden Eigenschaften kann jedoch dazu führen, daß diese Homogenität verloren geht und inhomogene optisch nicht ansprechende Mittel erhalten werden, deren Akzeptanz beim Verbraucher als gering einzuschätzen ist. Darüber hinaus ist auch die stabile Einarbeitung von größeren Mengen an Parfümölen äußerst problematisch. In den herkömmlichen Geschirrspül- bzw.- Reinigungsmitteln gelingt die stabile Einarbeitung von kleineren Mengen an Hydrophobkomponenten oder Parfümölen nur unter Verwendung von Lösungsvermittlern und/oder Emulgatoren.

Die europäische Patentanmeldung 116 422 beschreibt ein flüssiges Haar- oder Körpershampoo mit zwei wäßrigen Phasen, die durch Schütteln temporär ineinander dispergierbar sind. Die obere Phase enthält hierbei 8 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, von mindestens einem Tensid und die untere Phase mindestens 6 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, an gelöstem Natriumhexametaphosphat der Formel I,



in der n für ein n Mittelwert von etwa 12 steht. Optional können in der unteren Phase weitere Builder-Salze enthalten sein.

Aus den deutschen Offenlegungsschriften 195 01 184, 195 01 187 und 195 01 188 (Henkel KGaA) sind Haarbehandlungsmittel in Form eines 2-Phasen-Systems bekannt, die eine Ölphase und eine Wasserphase aufweisen, wobei die Ölphase auf Silikonöl oder Paraffinöl basiert. Die beiden Phasen sind durch mechanische Einwirkung kurzzeitig mischbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel, zur Verfügung zu stellen, welches trotz einer gegebenen Inhomogenität des Mittels, welche beispielsweise durch die Verwendung von hydrophoben Komponenten zur Verbesserung der Reinigungsleistung bzw. der hautpflegenden Eigenschaften hervorgerufen wird, eine definierte und für den Verbraucher akzeptable äußere Erscheinungs- und Anwendungsform aufweist. Darüber hinaus ist es wünschenswert ein Reinigungsmittel, insbesondere Geschirrspülmittel zur Verfügung zu stellen, welches gleichzeitig eine hohe Reinigungsleistung aufweist.

Weitere Aufgaben ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung.

Gegenstand der Erfindung ist ein wäßriges flüssiges mehrphasiges tensidhaltiges Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine untere wäßrige Phase I sowie eine obere wäßrige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, und das mehr als 2 Gew.-% mindestens eines organischen Lösungsmittels enthält.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Mittels zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere von Geschirr. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Mittel zur manuellen Reinigung harter Oberflächen, insbesondere zur manuellen Reinigung von Geschirr, verwendet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist – soweit nicht ausdrücklich anders ausgeführt – der Einsatz eines Salzes ebenso möglich wie der Einsatz des korrespondierenden Säure/Base-Paares des Salzes, auch wenn dies in der vorliegen-

den Lehre nicht immer explizit formuliert wird. In diesem Sinne stellen beispielsweise Natriumcitrat und die Kombination Citronensäure/Natriumhydroxid gleichwertige Alternativen dar.

Ist es erfindungsgemäß vorgesehen, daß eine bestimmte Komponente zu verschiedenen Zwecken eingesetzt werden kann, so wird ihr Einsatz nachfolgend gegebenenfalls bewußt wiederholt beschrieben. Dies gilt beispielsweise für Citronensäure, die sowohl als Säure zur pH-Einstellung wie auch als Phasentrennhilfsmittel und Builder eingesetzt werden kann.

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch eine hohe Reinigungsleistung, insbesondere an fetthaltigen sowie bleichbaren, beispielsweise von Tee herrührenden Anschmutzungen, bei verdünnter wie unverdünnter Anwendung aus. Die Überführung in eine temporäre Emulsion bleibt auch nach häufigem Schütteln reversibel.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter *temporär* zu verstehen, daß 90 % der Entmischung der durch Schütteln gebildeten Emulsion in die getrennten Phasen bei Temperaturen von etwa 20 °C bis ca. 40 °C innerhalb von 2 Minuten bis 10 Stunden erfolgt und die letzten 2 % der Entmischung innerhalb von weiteren 15 Minuten bis 50 Stunden erfolgen.

Weiterhin ermöglichen die Mittel die stabile Einarbeitung von Komponenten, die in einphasigen wäßrigen Lösungen oder stabilen Emulsionen bzw. Mikroemulsionen nur durch den Einsatz von Lösungsvermittlern bzw. Emulgatoren stabil eingearbeitet werden können. Zu den vorgenannten Komponenten zählen insbesondere die nachfolgend beschriebenen Hydrophobkomponenten und Parfümöle. Zudem bewirkt die Mehrphasigkeit, insbesondere Zweiphasigkeit, eine Verbesserung der chemischen Stabilität des Mittels durch die Trennung von Inhaltsstoffen in separate Phasen.

Stoffe, die auch als Inhaltsstoffe von kosmetischen Mitteln dienen, werden nachfolgend ggf. gemäß der *International Nomenclature Cosmetic Ingredient* (INCI)-Nomenklatur bezeichnet. Chemische Verbindungen tragen eine INCI-Bezeichnung in englischer Sprache, pflanzliche Inhaltsstoffe werden ausschließ-

lich nach Linné in lateinischer Sprache aufgeführt, sogenannte Trivialnamen wie „Wasser“, „Honig“ oder „Meersalz“ werden ebenfalls in lateinischer Sprache angegeben. Die INCI-Bezeichnungen sind dem *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook - Seventh Edition* (1997) zu entnehmen, das von *The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association* (CTFA), 1101 17th Street, NW, Suite 300, Washington, DC 20036, USA, herausgegeben wird und mehr als 9.000 INCI-Bezeichnungen sowie Verweise auf mehr als 37.000 Handelsnamen und technische Bezeichnungen einschließlich der zugehörigen Distributoren aus über 31 Ländern enthält. Das *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook* ordnet den Inhaltsstoffen eine oder mehrere chemische Klassen (*Chemical Classes*), beispielsweise *Polymeric Ethers*, und eine oder mehrere Funktionen (*Functions*), beispielsweise *Surfactants - Cleansing Agents*, zu, auf welche nachfolgend ggf. ebenfalls Bezug genommen wird.

Organische Lösungsmittel

Erfindungsgemäß enthält das Mittel mindestens ein organisches Lösungsmittel. Der Gehalt an organischem Lösungsmittel beträgt erfindungsgemäß mehr als 2 Gew.-% und üblicherweise nicht mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 15 Gew.-%, beispielsweise 10 Gew.-%.

Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise gesättigte oder ungesättigte, vorzugsweise gesättigte, verzweigte oder unverzweigte C_{1-20} -Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C_{2-15} -Kohlenwasserstoffe, mit einer oder mehreren Hydroxygruppen, vorzugsweise einer Hydroxygruppe, und ggf. einer oder mehreren Etherfunktionen $C-O-C$, d.h. die Kohlenstoffatomkette unterbrechenden Sauerstoffatomen.

Bevorzugte Lösungsmittel sind die C_{1-6} -Alkohole, insbesondere Ethanol, *n*-Propanol oder *iso*-Propanol wie auch die – ggf. einseitig mit einem C_{1-6} -Alkanol veretherten – C_{2-6} -Alkylenglykole und Poly- C_{2-3} -alkylenglykoether mit durchschnittlich 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen, vorzugsweise gleichen, Alkylenglykolgruppen pro Molekül, insbesondere die einseitig mit einem C_{1-6} -Alkanol veretherten Poly- C_{2-3} -alkylenglykoether mit durchschnittlich 1 bis 9, vorzugsweise

2 bis 3, Ethylen- oder Propylenglykolgruppen, beispielsweise PPG-2 Methyl Ether (Dipropylenglykolmonomethylether).

Beispielhafte Lösungsmittel sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Alcohol (Ethanol), Buteth-3, Butoxydiglycol, Butoxyethanol, Butoxyisopropanol, Butoxypropanol, n-Butyl Alcohol, t-Butyl Alcohol, Butylene Glycol, Butyloctanol, Diethylene Glycol, Dimethoxydiglycol, Dimethyl Ether, Dipropylene Glycol, Ethoxydiglycol, Ethoxyethanol, Ethyl Hexanediol, Glycol, Hexanediol, 1,2,6-Hexanetriol, Hexyl Alcohol, Hexylene Glycol, Isobutoxypropanol, Isopentyl-
diol, Isopropyl Alcohol (*iso*-Propanol), 3-Methoxybutanol, Methoxydiglycol, Methoxyethanol, Methoxyisopropanol, Methoxymethylbutanol, Methoxy PEG-10, Methylal, Methyl Alcohol, Methyl Hexyl Ether, Methylpropanediol, Neopentyl Glycol, PEG-4, PEG-6, PEG-7, PEG-8, PEG-9, PEG-6 Methyl Ether, Pentylene Glycol, PPG-7, PPG-2-Buteth-3, PPG-2 Butyl Ether, PPG-3 Butyl Ether, PPG-2 Methyl Ether, PPG-3 Methyl Ether, PPG-2 Propyl Ether, Propanediol, Propyl Alcohol (*n*-Propanol), Propylene Glycol, Propylene Glycol Butyl Ether, Propylene Glycol Propyl Ether, Tetrahydrofurfuryl Alcohol, Trimethylhexanol.

Mit aliphatischen oder aromatischen Alkoholen, z.B. Methanol, Ethanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol, *tert*-Butanol oder Phenol, oder Carbonsäuren, z.B. Essig- oder Kohlensäure, verether- bzw. -esterte monomere oder homo- oder heteropolymere, insbesondere monomere sowie homodi- und trimere, C₂-C₄-Alkylenglykole werden beispielsweise unter dem Handelsnamen *Dowanol*[®] von der Fa. *Dow Chemical* sowie die unter den Handelsnamen *Arcosolv*[®] und *Arconate*[®] von der Fa. *Arco Chemical* vertrieben, wie die nachfolgend mit ihrem *INCI*-Namen gemäß dem *International Dictionary of Cosmetic Ingredients* von *The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA)* bezeichneten Produkte, z.B. Butoxydiglycol (*Dowanol*[®] DB), Methoxydiglycol (*Dowanol*[®] DM), PPG-2 Methyl Ether (*Dowanol*[®] DPM), PPG-2 Methyl Ether Acetate (*Dowanol*[®] DPMA), PPG-2 Butyl Ether (*Dowanol*[®] DPnB), PPG-2 Propyl Ether (*Dowanol*[®] DPnP), Butoxyethanol (*Dowanol*[®] EB), Phenoxyethanol (*Dowanol*[®] EPh), Methoxyisopropanol (*Dowanol*[®] PM), PPG-1 Methyl Ether Acetate (*Dowanol*[®] PMA), Butoxyisopropanol (*Dowanol*[®] PnB), Propylene Glycol Propyl Ether (*Dowanol*[®] PnP),

Phenoxyisopropanol (*Dowanol[®] PPh*), PPG-3 Methyl Ether (*Dowanol[®] TPM*) und PPG-3 Butyl Ether (*Dowanol[®] TPnB*) sowie Ethoxyisopropanol (*Arcosolv[®] PE*), *tert*-Butoxyisopropanol (*Arcosolv[®] PTB*), PPG-2 *tert*-Butyl Ether (*Arcosolv[®] DPTB*) und Propylencarbonat (*Arconate[®] PC*), von denen Butoxyisopropanol (Dipropylenglykol-*n*-butylether, *Dowanol[®] PnB*) und insbesondere PPG-2 Methyl Ether (Dipropylenglykolmethylether, *Dowanol[®] DPM*) bevorzugt sind.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere organische Lösungsmittel aus der Gruppe Ethanol, Isopropanol, *n*-Propanol, Dipropylenglykolmethylether und Butoxyisopropanol (1,2-Propylenglykol-*n*-butylether), vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, *n*-Propanol und/oder Dipropylenglykolmethylether, insbesondere Isopropanol und/oder *n*-Propanol.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel als organische Lösungsmittel Ethanol und *n*-Propanol, vorzugsweise in einer Menge von zusammen wenigstens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von zusammen wenigstens 12 Gew.-%.

Phasen

Im einfachsten Fall besteht ein erfindungsgemäßes Mittel aus einer unteren kontinuierlichen Phase, die aus der gesamten Phase I besteht, und einer oberen kontinuierlichen Phase, die aus der gesamten Phase II besteht. Eine oder mehrere kontinuierliche Phasen eines erfindungsgemäßen Mittels können jedoch auch Teile einer anderen Phase in emulgierter Form enthalten, so daß in einem solchen Mittel beispielsweise Phase I zu einem Teil als kontinuierliche Phase I vorliegt, die die untere kontinuierliche Phase des Mittels darstellt, und zu einem anderen Teil als diskontinuierliche Phase I in der oberen kontinuierlichen Phase II emulgiert ist. Für Phase II und weitere kontinuierliche Phasen gilt analoges.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die kontinuierlichen Phasen I und II durch eine scharfe Grenzfläche gegeneinander abgegrenzt.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält ein oder beide der kontinuierlichen Phasen I und II Teile, vorzugsweise 0,1 bis 25 Vol.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der jeweiligen kontinuierlichen Phase, der jeweils anderen Phase als Dispersens. Dabei ist dann die kontinuierliche Phase I bzw. II um den Volumenteil verringert, der als Dispersens in der jeweils anderen Phase verteilt ist. Bevorzugt sind hierbei Mittel, in denen Phase I in Mengen von 0,1 bis 25 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Phase II, in Phase II emulgiert ist.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform der Erfindung liegt neben den kontinuierlichen Phasen I und II ein Teil der beiden Phasen als Emulsion einer der beiden Phasen in der anderen Phase vor, wobei diese Emulsion durch zwei scharfe Grenzflächen, eine obere und eine untere, gegenüber den nicht an der Emulsion beteiligten Teilen der Phasen I und II abgegrenzt ist.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten Phase I und Phase II üblicherweise in einem Volumenverhältnis von 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 75 : 25 bis 15 : 85, insbesondere 60 : 40 bis 20 : 80, besonders bevorzugt 50 : 50 bis 25 : 75, äußerst bevorzugt 40 : 60 bis 30 : 70, beispielsweise etwa 1 : 6 (14 : 86), 1 : 5 (17 : 83), 1 : 4 (20 : 80), 1 : 3 (25 : 75) oder 1 : 2 (33 : 67).

Tenside

Die erfindungsgemäßen Mittel können als Tensidkomponente ein oder mehrere nichtionische, anionische, amphotere oder kationische Tenside bzw. Tensidgemische aus einer, mehreren oder allen diesen Tensidklassen enthalten. Die Mittel enthalten Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von üblicherweise 1 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 35 Gew.-%, äußerst bevorzugt 25 bis 35 Gew.-%, beispielsweise 28 oder 33 Gew.-%. In einer besonderen Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mehr als 30 Gew.-% Tenside.

Anionische Tenside sind aus ökonomischen Gründen und aufgrund ihres Leistungsspektrums besonders bevorzugt. Tenside der einzelnen Gruppen können als Einzel-Substanzen eingesetzt werden. Es ist bevorzugt, Mischungen von

Tensiden, vorzugsweise Mischungen von Tensiden aus mehreren der vorgenannten Gruppen, zu verwenden. Als Tensidmischungen eignen sich besonders jene aus anionischen in Kombination mit einem oder mehreren nichtionischen Tensiden oder Betaintensiden, wobei die Betaintenside in diesem Zusammenhang mit der Klasse der amphoteren Tenside gleichzusetzen sind. Auch der gemeinsame zusätzliche Einsatz von nichtionischen Tensiden und Betaintensiden im Gemisch kann für viele Anwendungen vorteilhaft sein.

Anionische Tenside

Anionische Tenside gemäß der vorliegenden Erfindung können aliphatische Sulfate wie Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Dialkylethersulfate, Monoglyceridsulfate sowie aliphatische und aromatische Sulfonate wie Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Ethersulfonate, n-Alkylethersulfonate, Estersulfonate, Ligninsulfonate und Alkylbenzolsulfonate sein. Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind Fettsäurecyanamide, Sulfobernsteinsäureester, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und die Halbesten sekundärer Alkohole (sekundäre Alkylsulfate) dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Im Hinblick auf die Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels als (Hand)geschirrspülmittel sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Geeignete sekundäre Alkylsulfate enthalten 2- und/oder 3-Alkylsulfate sowie gegebenenfalls höhere Homologe (4-, 5-, 6-Alkylsulfate etc.), sind beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 herstellbar und sind als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhältlich, z. B. die in den US-Patentschriften

5,529,724 und H 1,665 genannten Produkte DAN® 214, ein C₁₄-SAS mit 99 % 2- und 3-Alkylsulfat, DAN® 216, ein C₁₆-SAS mit 99 % 2- und 3-Alkylsulfat, und DAN® 100, ein SAS mit 62 % 2- und 3-Alkylsulfat.

Besonders bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind die Fettalkoholethersulfate. Fettalkoholethersulfate sind Produkte von Sulfatierungsreaktionen an alkoxylierten Alkoholen. Durch Reaktion von Ethylenoxid mit längerkettigen Alkoholen, beispielsweise mit geradkettigen oder verzweigten Alkoholen mit Kettenlängen von C₇ bis C₂₁, wie etwa 2-Methyl-verzweigte C₉- bis C₁₁- Fettalkohole werden geeignete alkoxylierte Alkohole erhalten. In der Regel entsteht aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol abhängig von den Reaktionsbedingungen ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlichen Ethoxyierungsgrades. Bei der Ethoxyierungsreaktion können auch Gemische von Ethylenoxid und Propylenoxid eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind niederethoxylierte Fettalkohole (0,5 bis 4 Mol EO, bevorzugt 1 bis 2 Mol EO).

Besonders bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind weiterhin die Alkansulfonate, insbesondere die sekundären Alkansulfonate, die aus unverzweigten Paraffinkohlenwasserstoffen, insbesondere C₁₂₋₁₈-Alkanen, beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ein bevorzugtes sekundäres Alkansulfonate ist das als *Hostapur*® SAS 60 von *Clariant* vertriebene sekundäre Na-C₁₃₋₁₇-Alkansulfonat.

Während die Fettalkoholethersulfate den sekundären Alkansulfonaten hinsichtlich der Reinigungsleistung meist leicht überlegen sind, erfordern Alkansulfonathaltige Mittel in der Regel eine geringere Menge an den nachfolgend beschriebenen Phasentrennhilfsmitteln und/oder Buildern.

Als weitere Tenside vom Sulfonat-Typ kommen Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, in Betracht, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefel-

- trioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Alkylbenzolsulfonate im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre sind Alkylbenzolsulfonate mit geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_{8-22} -Alkylresten, bevorzugt C_{8-18} -Alkylresten, insbesondere C_{8-14} -Alkylresten, äußerst bevorzugt C_{10-13} -Alkylresten. Sie werden als Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium-, Kalium-, Magnesium- und/oder Calciumsalze, wie auch als Ammoniumsalze bzw. Mono-, Di- oder Trialkanolammoniumsalze, vorzugsweise Mono-, Di- oder Triethanol- und/oder -isopropanolammoniumsalze, insbesondere Mono-, Di- bzw. Triethanolammoniumsalze, aber genauso als Alkylbenzolsulfonsäure zusammen mit dem entsprechenden Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetallhydroxid und/oder Ammoniak bzw. Mono-, Di- oder Trialkanolamin eingesetzt. Ebenso sind auch die Ester von 2-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die 2-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.
- Die Aniontenside werden in Form ihrer Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium-, Kalium- und Magnesiumsalze, wie auch Ammonium- und Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylammoniumsalze sowie im Falle der Sulfonate auch in Form der Säure, z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure, C_{10} - C_{13} -Alkylbenzolsulfonsäure und/oder C_{10} - C_{14} -Alkylbenzolsulfonsäure, eingesetzt. Beim Einsatz von Sulfonsäure wird diese üblicherweise *in situ* mit einer oder mehreren entsprechenden Basen, z.B. Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, insbesondere Natrium-, Kalium- und Magnesiumhydroxid, sowie Ammoniak oder Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylamin, – je nach einzustellendem pH-Wert des Mittels teilweise oder vollständig – zu den vorgenannten Salzen neutralisiert.
- Die Mittel enthalten ein oder mehrere anionische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 35 Gew.-%, äußerst bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, äußerst bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%, beispielsweise 20 Gew.-%. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel als anionische Tenside Fettalkoholpolyglykoethersulfate, vorzugsweise Magnesium- und/oder Natriumfettalkoholpolyglykoethersulfat. In einer weiteren bevorzugten Ausführungs-

rungsform basiert das Tensidsystem im wesentlichen auf Aniontensid(en), d.h. beträgt der Anteil an Aniontensid(en) die Hälfte der Gesamtmenge an T nsiden, vorzugsweise sogar mehr als die Hälfte der Gesamtmenge an Tensiden.

Nichtionische Tenside

- 5 Geeignete Niotenside sind beispielsweise C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykolether, Alkylpolyglykoside sowie stickstoffhaltige Tenside oder auch Sulfobernsteinsäure-di- C_1 - C_{12} -Alkylester bzw. Mischungen davon, insbesondere der ersten beiden. Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten nichtionische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von üblicherweise 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, beispielsweise 4 oder 9 Gew.-%.

- Vermutlich tragen Niotenside mit ihrem nichtionischen Charakter vorteilhaft dazu bei, daß die einzelnen Phasen über lange Zeit stabil sind, ohne daß sich z.B. Ablagerungen bilden, und die Überführung in eine temporäre Emulsion auch nach häufigem Schütteln reversibel bleibt.

Alkylalkoholpolyglykolether

- C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether stellen bevorzugte bekannte nichtionische Tenside dar. Sie können durch die Formel II, $R^1O-(CH_2CH(CH_3)O)_p(CH_2CH_2O)_e-H$, beschrieben werden, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18, insbesondere 10 bis 16, Kohlenstoffatomen, p für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und e für Zahlen von 1 bis 20 steht.

- Die C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykolether der Formel II kann man durch Anlagerung von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid an Alkylalkohole, vorzugsweise an Oxoalkohole, an verzweigt-kettige durch Oxosynthese erhältliche primäre Alkohole oder an Fettalkohole erhalten. Typische Beispiele sind Polyglykolether der Formel II, in der R^1 für einen Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, p für 0 bis 2 und e für Zahlen von 2 bis 7 steht. Bevorzugt Vertreter sind beispielsweise C -

C_{10} - C_{14} -Fettalkohol+1PO+6EO-ther ($p = 1$, $e = 6$), C_{12} - C_{16} -Fettalkohol+5.5-EO
 ($p = 0$, $e = 5,5$), C_{12} - C_{16} -Fettalkohol+7EO-ether ($p = 0$, $e = 7$) und Isodecanol+6-
 EO (R^1 = Isomerengemisch von C_{10} -Oxoalkoholresten, $p = 0$, $e = 6$) sowie deren
 Mischungen. In besonderen Mischungen ist mindestens ein Vertreter der Formel
 5 II mit einem linearen Alkylrest R^1 mit mindestens einem Vertreter der Formel II mit
 einem verzweigten Alkylrest R^1 kombiniert, beispielsweise C_{12} - C_{16} -
 Fettalkohol+5.5-EO und Isodecanol+6-EO. Hierbei ist es weiterhin bevorzugt,
 daß der lineare Alkylrest mehr Kohlenstoffatome als der verzweigte Alkylrest
 umfaßt. Besonders bevorzugt sind C_8 -Fettalkohol+1.2PO+8.4EO, C_{8-10} -
 10 Fettalkohol+5EO, C_{12-14} -Fettalkohol+6EO und C_{12-14} -Fettalkohol+3EO sowie deren
 Mischungen.

Nichtionische Tenside und insbesondere Alkylalkoholpolyglykoether bewirken
 eine Zunahme des Volumens der unteren Phase. Dadurch ist es beispielsweise
 möglich, die Phasengrenze eines zweiphasigen Reinigungsmittels gemäß der
 15 vorliegenden Erfindung gezielt nach unten oder nach oben zu verschieben, in-
 dem man geringere bzw. höhere Mengen an z.B. Fettalkoholpolyglykoether zu-
 setzt.

Es können auch endgruppenverschlossene C_6 - C_{22} -Alkylalkoholpolyglykoether
 eingesetzt werden, d.h. Verbindungen in denen die freie OH-Gruppe in der For-
 20 mel II verethert ist. Die endgruppenverschlossenen C_6 - C_{22} -Alkylalko-
 holpolyglykoether können nach einschlägigen Methoden der präparativen orga-
 nischen Chemie erhalten werden. Vorzugsweise werden C_6 - C_{22} -Alkylalkohopoly-
 glykoether in Gegenwart von Basen mit Alkylhalogeniden, insbesondere Butyl-
 oder Benzylchlorid, umgesetzt. Typische Beispiele sind Mischether der Formel II,
 25 in der R^1 für einen technischen Fettalkoholrest, vorzugsweise $C_{12/14}$ -Kokosalkyl-
 rest, p für 0 und e für 5 bis 10 stehen, die mit einer Butylgruppe verschlossen
 sind.

Alkylpolyglykoside

Bevorzugte nichtionische Tenside sind weiterhin Alkylpolyglykoside (APG) der
 30 Formel III, $R^2O[G]_x$, in der R^2 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten

oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, [G] für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest und x für eine Zahl von 1 bis 10 stehen. APG sind nichtionische Tenside und stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können.

5 Die Indexzahl x in der allgemeinen Formel III gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad) an, d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden, und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während x in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $x = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert x für ein bestimmtes Alkylglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden

10 Alkylglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad x von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt. Als glykosidische Zucker wird vorzugsweise Xylose, insbesondere

15 aber Glucose verwendet.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^2 (Formel III) kann sich von primären Alkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise im Verlauf der Hydrierung von

20 technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der ROELENschen Oxosynthese anfallen.

Vorzugsweise leitet sich der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^2 aber von Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol oder Oleylalkohol ab. Weiterhin sind Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol sowie deren techni-

25 sche Gemische zu nennen.

Stickstoffhaltige nichtionische Tenside

Geeignete Stickstoff enthaltende nichtionische Tenside sind beispielsweise Aminoxide, Polyhydroxyfettsäureamide, beispielsweise Glucamide, und Ethoxylate von Alkylaminen, vicinalen Diolen und/oder Carbonsäureamiden, die Alkyl-

30

gruppen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, b sitzen. Der Ethoxylierungsgrad dieser Verbindungen liegt dabei in der R gel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Bevorzugt sind Ethanolamid-Derivate von Alkansäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 16 C-Atomen. Zu den besonders geeigneten Verbindungen gehören die Laurinsäure-, Myristinsäure- und Palmitinsäuremonoethanolamide.

Aminoxide

Zu den erfindungsgemäß geeigneten Aminoxiden gehören Alkylaminoxide, insbesondere Alkyldimethylaminoxide, Alkylamidoaminoxide und Alkoxyalkylaminoxide. Bevorzugte Aminoxide genügen der Formel $R^1R^2R^3N^+-O^-$, in der R^1 ein gesättigter oder ungesättigter C_{8-22} -Alkylrest ist, vorzugsweise C_{8-16} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest, der in den Alkylamidoaminoxiden über eine Carbonylamidoalkylengruppe $-CO-NH-(CH_2)_z-$ und in den Alkoxyalkylaminoxiden über eine Oxaalkylengruppe $-O-(CH_2)_z-$ an das Stickstoffatom N gebunden ist, wobei z jeweils für eine Zahl von 1 bis 10 steht, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3, und R^2 und R^3 unabhängig voneinander ein gegebenenfalls hydroxysubstituierter C_{1-4} -Alkylrest wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere ein Methylrest, ist.

Beispiele geeigneter Aminoxide sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Almondamidopropylamine Oxide, Babassuamidopropylamine Oxide, Behenamine Oxide, Cocamidopropyl Amine Oxide, Cocamidopropylamine Oxide, Cocamine Oxide, Coco-Morpholine Oxide, Decylamine Oxide, Decyltetradecylamine Oxide, Diaminopyrimidine Oxide, Dihydroxyethyl C8-10 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C9-11 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl Cocamine Oxide, Dihydroxyethyl Lauramine Oxide, Dihydroxyethyl Stearamine Oxide, Dihydroxyethyl Tallowamine Oxide, Hydrogenated Palm Kernel Amine Oxide, Hydrogenated Tallowamine Oxide, Hydroxyethyl Hydroxypropyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Isostearamidopropylamine Oxide, Isostearamidopropyl Morpholine Oxide, Lauramidopropylamine Oxide, Lauramine Oxide, Methyl Morpholine Oxide, Milkamidopropyl Amine Oxide, Minkamidopropylamine Oxide, Myristamidopropylamine Oxide,

Myristamine Oxid , Myristyl/C tyl Amine Oxide, Ol amidopropylamine Oxid ,
 Oleamine Oxide, Olivamidopropylamine Oxide, Palmitamidopropylamine Oxide,
 Palmitamine Oxide, PEG-3 Lauramine Oxide, Potassium Dihydroxyethyl Cocami-
 ne Oxide Phosphate, Potassium Trisphosphonomethylamine Oxide, Sesamido-
 5 propylamine Oxide, Soyamidopropylamine Oxide, Stearamidopropylamine Oxide,
 Stearamine Oxide, Tallowamidopropylamine Oxide, Tallowamine Oxide, Unde-
 cyclenamidopropylamine Oxide und Wheat Germamidopropylamine Oxide. Bevor-
 zugte(s) Aminoxyd(e) ist/sind beispielsweise Cocamine Oxide (N-Kokosalkyl-N,N-
 dimethylaminoxid), Dihydroxyethyl Tallowamine Oxide (N-Talgalkyl-N,N-
 10 dihydroxyethylaminoxid) und/oder Cocamidopropylamine Oxide (Cocoamidopro-
 pylaminoxid), insbesondere Cocamidopropylamine Oxide.

Polyhydroxyfettsäureamide

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel III,



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für
 Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
 und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10
 20 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfett-
 säureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch redu-
 ktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin
 oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem
 Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

25 Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der
 Formel IV,



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel ein oder mehrere nichtionische Tenside, vorzugsweise Alkylpolyglykoside und/oder C₆-C₂₂-Alkylalkoholpolyglykoether und/oder Aminoxide.

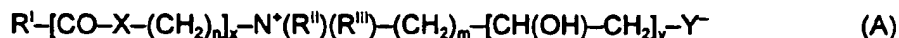
Amphotere Tenside

Geeignete Amphotenside (zwitterionische Tenside) sind beispielsweise Betaine, Alkylamidoalkylamine, alkylsubstituierte Aminosäuren, acylierte Aminosäuren bzw. Biotenside, von denen die Betaine im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre bevorzugt werden.

Betaine

Geeignete Betaine sind die Alkylbetaine, die Alkylamidobetaine, die Imidazolinumbetaine, die Sulfobetaine (INCI Sultaines) sowie die Phosphobetaine und genügen vorzugsweise der Formel (R^A)(R^B)(R^C)N⁺CH₂COO⁻, in der R^A einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^B sowie R^C

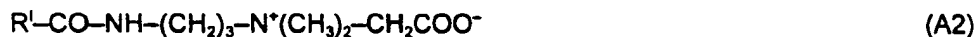
gleichartig oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatom n bedeuten, insbesondere C₁₀-C₁₈-Alkyl-dimethylcarboxymethylbetaine und C₁₁-C₁₇-Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetaine, bzw. Formel A,



- 5 in der R^I ein gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Alkylrest, vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C₁₀₋₁₆-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C₁₂₋₁₄-Alkylrest,
- X NH, NR^{IV} mit dem C₁₋₄-Alkylrest R^{IV}, O oder S,
- n eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3,
- 10 x 0 oder 1, vorzugsweise 1,
- R^{II}, R^{III} unabhängig voneinander ein C₁₋₄-Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere aber ein Methylrest,
- m eine Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1, 2 oder 3,
- y 0 oder 1 und
- 15 Y COO, SO₃, OPO(OR^V)O oder P(O)(OR^V)O, wobei R^V ein Wasserstoffatom H oder ein C₁₋₄-Alkylrest ist.

Die Alkyl- und Alkylamidobetaine, Betaine der Formel A mit einer Carboxylatgruppe (Y⁻ = COO⁻), heißen auch Carbobetaine.

- Bevorzugte Amphotenside sind die Alkylbetaine der Formel A1, die Alkylamidobetaine der Formel A2, die Sulfobetaine der Formel A3 und die Amidosulfobetaine der Formel A4,
- 20



in denen R^I die gleiche Bedeutung wie in Formel A hat.

Besonders bevorzugt Amphotenside sind die Carbobetaine, insbesondere die Carbobetain der Formel A1 und A2, äußerst bevorzugt die Alkylamidobetaine der Formel A2.

Beispiele geeigneter Betaine und Sulfobetaine sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Almondamidopropyl Bétaine, Apricotamidopropyl Bétaine, Avocadamidopropyl Betaine, Babassuamidopropyl Betaine, Behenamido-
propyl Betaine, Behenyl Betaine, Betaine, Canolamidopropyl Betaine, Capryl/Capramidopropyl Betaine, Carnitine, Cetyl Betaine, Cocamidoethyl Betaine, Cocamidopropyl Betaine, Cocamidopropyl Hydroxysultaine, Coco-Betaine, Coco-
Hydroxysultaine, Coco/Oleamidopropyl Betaine, Coco-Sultaine, Decyl Betaine, Dihydroxyethyl Oleyl Glycinate, Dihydroxyethyl Soy Glycinate, Dihydroxyethyl Stearyl Glycinate, Dihydroxyethyl Tallow Glycinate, Dimethicone Propyl PG-
Betaine, Erucamidopropyl Hydroxysultaine, Hydrogenated Tallow Betaine, Isostearamidopropyl Betaine, Lauramidopropyl Betaine, Lauryl Betaine, Lauryl
Hydroxysultaine, Lauryl Sultaine, Milkamidopropyl Betaine, Minkamidopropyl
Betaine, Myristamidopropyl Betaine, Myristyl Betaine, Oleamidopropyl Betaine, Oleamidopropyl Hydroxysultaine, Oleyl Betaine, Olivamidopropyl Betaine, Pal-
mamidopropyl Betaine, Palmitamidopropyl Betaine, Palmitoyl Carnitine, Palm
Kernelamidopropyl Betaine, Polytetrafluoroethylene Acetoxypentyl Betaine,
Ricinoleamidopropyl Betaine, Sesamidopropyl Betaine, Soyamidopropyl Betaine,
Stearamidopropyl Betaine, Stearyl Betaine, Tallowamidopropyl Betaine, Tallo-
wamidopropyl Hydroxysultaine, Tallow Betaine, Tallow Dihydroxyethyl Betaine,
Undecylenamidopropyl Betaine und Wheat Germamidopropyl Betaine. Ein bevor-
zugtes Amphotensid ist Cocamidopropyl Betaine (Cocoamidopropylbetain). Ein
besonders bevorzugtes Amphotensid ist Capryl/Capramidopropyl Betaine (CAB),
das beispielsweise unter dem Handelsnamen *Tegotens® B 810* von der *Th. Gold-
schmidt AG* erhältlich ist.

Alkylamidoalkylamine

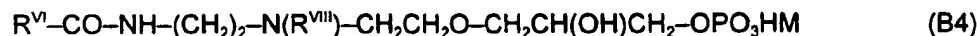
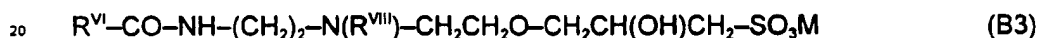
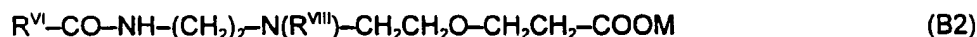
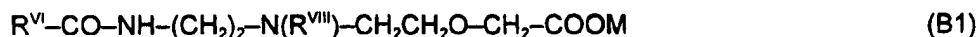
Die Alkylamidoalkylamine (*INCI* Alkylamido Alkylamines) sind Amphotenside der
Formel B,



in der R^{VI} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

- 5 R^{VII} ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest, vorzugsweise H,
 i eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2 oder 3,
 R^{VIII} ein Wasserstoffatom H oder CH_2COOM (zu M s.u.),
 j eine Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1,
10 k eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1,
 l 0 oder 1, wobei $k = 1$ ist, wenn $l = 1$ ist,
 Z CO , SO_2 , $\text{OPO}(\text{OR}^{12})$ oder $\text{P}(\text{O})(\text{OR}^{12})$, wobei R^{12} ein C_{1-4} -Alkylrest oder M (s.u.) ist, und
 M ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

Bevorzugte Vertreter genügen den Formeln B1 bis B4,



in denen R^{VI} , R^{VIII} und M die gleiche Bedeutung wie in Formel B haben.

Beispielhafte Alkylamidoalkylamine sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Cocoamphodipropionic Acid, Cocobetainamido Amphopropionate, DEA-Cocoamphodipropionate, Disodium Caproamphodiacetate, Disodium Caproamphodipropionate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Capryloamphodipropionate, Disodium Cocoamphocarboxyethylhydroxypropylsulfonate, Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Isostearoamphodiacetate, Disodium Isostearoamphodipropionate, Disodium Laureth-5 Carboxyamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Oleoamphodipropionate, Disodium PPG-2-

Isodeceth-7 Carboxyamphodiacetate, Disodium Stearoamphodiacetate, Disodium Tallowamphodiacetate, Disodium Wheatgermamphodiacetate, Lauroamphodipropionic Acid, Quaternium-85, Sodium Caproamphoacetate, Sodium Caproamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Caproamphopropionate, Sodium Capryloamphoacetate, Sodium Capryloamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Capryloamphopropionate, Sodium Cocoamphoacetate, Sodium Cocoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Cocoamphopropionate, Sodium Cornamphopropionate, Sodium Isostearoamphoacetate, Sodium Isostearoamphopropionate, Sodium Lauroamphoacetate, Sodium Lauroamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Lauroampho PG-Acetate Phosphate, Sodium Lauroamphopropionate, Sodium Myristoamphoacetate, Sodium Oleoamphoacetate, Sodium Oleoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Oleoamphopropionate, Sodium Ricinoleoamphoacetate, Sodium Stearoamphoacetate, Sodium Stearoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Stearoamphopropionate, Sodium Tallamphopropionate, Sodium Tallowamphoacetate, Sodium Undecylenoamphoacetate, Sodium Undecylenoamphopropionate, Sodium Wheat Germamphoacetate und Trisodium Lauroampho PG-Acetate Chloride Phosphate.

Alkylsubstituierte Aminosäuren

Erfindungsgemäß bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren (*INCI* Alkyl-Substituted Amino Acids) sind monoalkylsubstituierte Aminosäuren gemäß Formel C,



in der R^{IX} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-16} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

R^X ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest, vorzugsweise H,

u eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1, insbesondere 1, und

M' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist,

alkylsubstituierte Iminosäuren gemäß Formel D,



in der R^{XI} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

v eine Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 2 oder 3, insbesondere 2, und

M'' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, wobei M'' in den beiden Carboxygruppen die gleiche oder zwei verschiedene Bedeutungen haben kann, z.B. Wasserstoff und Natrium oder zweimal Natrium sein kann, ist,

und mono- oder dialkylsubstituierte natürliche Aminosäuren gemäß Formel E,



in der R^{XII} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

R^{XIII} ein Wasserstoffatom oder ein C_{1-4} -Alkylrest, ggf. hydroxy- oder aminsubstituiert, z.B. ein Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl- oder Aminopropylrest,

R^{XIV} den Rest einer der 20 natürlichen α -Aminosäuren $H_2NCH(R^{XIV})COOH$, und

M''' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

Besonders bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die Aminopropionate gemäß Formel C1,



in der R^{IX} und M' die gleiche Bedeutung wie in Formel C haben.

Beispielhafte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Aminopropyl Laurylglutamine, Cocaminobutyric Acid, Cocaminopropionic Acid, DEA-Lauraminopropionate, Disodium Cocaminopropyl Iminodiacetate, Disodium Dicarboxyethyl Cocopropylenediamine, Disodium Lauriminodipropionate, Disodium Steariminodipropionate, Disodium Tallowiminodipropionate, Lauraminopropionic Acid, Lauryl Aminopropylglycine, Lauryl Diethylenediaminoglycine, Myristaminopropionic Acid, Sodium C12-15 Alkoxypropyl Iminodipropionate, Sodium Cocaminopropionate, Sodium Lauraminopropionate, Sodium Lauriminodipropionate, Sodium Lauroyl Methylaminopropionate, TEA-Lauraminopropionate und TEA-Myristaminopropionate.

Acylierte Aminosäuren

Acylierte Aminosäuren sind Aminosäuren, insbesondere die 20 natürlichen α -Aminosäuren, die am Aminostickstoffatom den Acylrest $R^{XV}CO$ einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure $R^{XV}COOH$ tragen, wobei R^{XV} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest ist. Die acylierten Aminosäuren können auch als Alkalimetallsalz, Erdalkalimetallsalz oder Alkanolammoniumsalz, z.B. Mono-, Di- oder Triethanolammoniumsalz, eingesetzt werden. Beispielhafte acylierte Aminosäuren sind die gemäß *INCI* unter Amino Acids zusammengefaßten Acylderivate, z.B. Sodium Cocoyl Glutamate, Lauroyl Glutamic Acid, Capryloyl Glycine oder Myristoyl Methylaniline.

Die Mittel enthalten ein oder mehrere amphotere Tenside, vorzugsweise Betaine, insbesondere Alkylamidobetaine, in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 6 Gew.-%, äußerst bevorzugt 3 bis 5 Gew.-%, beispielsweise 4 Gew.-%.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel ein oder mehrere anionische Tenside zusammen mit ein oder mehreren nichtionischen und/oder ein oder mehreren amphoteren Tensiden, vorzugsweise ein oder mehrere anionische Tenside und ein oder mehrere nichtionische Tensi-

de, insbesondere ein oder mehrer anionische, ein oder mehrere nichtionisch und ein oder mehrer amphotere Tenside.

Hydrophobkomponenten

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel eine oder mehrere Hydrophobkomponenten. Die hydrophoben Komponenten verbessern nicht nur die Reinigungswirkung gegenüber hydrophoben Verunreinigungen wie Fettschmutz und/oder die hautpflegende Wirkung, sondern wirken sich zudem positiv auf die Phasentrennung und deren Reversibilität aus. Die vorliegende Erfindung ermöglicht eine stabile Einarbeitung – insbesondere auch in größeren Mengen – von Hydrophobkomponenten in die zwei- oder mehrphasigen Mittel, während in einphasigen wäßrigen Lösungen oder stabilen Emulsionen bzw. Mikroemulsionen Hydrophobkomponenten nur durch den Einsatz von Lösungsvermittlern bzw. Emulgatoren in zumeist sehr begrenzten Mengen stabil eingearbeitet werden können.

Geeignete Hydrophobkomponenten sind beispielsweise Dialkylether mit gleichen oder verschiedenen C₄- bis C₁₄-Alkylresten, insbesondere linearer Dioctylether; Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 100 bis 300 °C, insbesondere 140 bis 280 °C, z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 145 bis 200 °C, Isoparaffine mit einem Siedebereich von 200 bis 260 °C; etherische Öle, insbesondere Limonen und das aus Kiefernwurzeln und -stubben extrahierte Pine Oil; und auch Mischungen dieser Hydrophobkomponenten, insbesondere Mischungen von zwei oder drei der genannten Hydrophobkomponenten.

Bevorzugte Gemische von Hydrophobkomponenten sind Gemische von verschiedenen Dialkylethern, von Dialkylethern und Kohlenwasserstoffen, von Dialkylethern und etherischen Ölen, von Kohlenwasserstoffen und etherischen Ölen, von Dialkylethern und Kohlenwasserstoffen und etherischen Ölen und von diesen Gemischen.

Besonders bevorzugte Hydrophobkomponenten sind die hautpflegenden Dialkylether, insbesondere Di-*n*-octylether.

Die Mittel enthalten Hydrophobkomponenten in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 3 bis 8 Gew.-%, beispielsweise 4 bis 6 Gew.-%, z.B. 5 Gew.-%.

5 Phasentrennhilfsmittel

Die erfindungsgemäßen Mittel können ein oder mehrere Phasentrennhilfsmittel enthalten. Geeignete Phasentrennhilfsmittel sind beispielsweise die Alkalimetall- und Erdalkalimetallhalogenide, insbesondere -chloride, und -sulfate sowie -nitrate, insbesondere Natrium- und Kaliumchlorid und -sulfat, sowie Ammoniumchlorid und -sulfat bzw. deren Mischungen. Solche Salze unterstützen als – die Ionenstärke erhöhende – starke Elektrolyte die Phasentrennung durch den Salzeffekt. Ein besonders bevorzugtes Phasentrennhilfsmittel sind Magnesiumsalze der vorgenannten Anionen, insbesondere Magnesiumchlorid, beispielsweise in Form seines Hexahydrates $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, da die Magnesiumionen zusätzlich die Hautfreundlichkeit und als Fettlöser die Reinigungsleistung verbessern.

Die nachfolgend beschriebenen ionischen bzw. salzförmigen Builder wirken ebenfalls als Phasentrennhilfsmittel, so daß in deren Gegenwart entweder weniger oder gegebenenfalls gar kein zusätzliches Phasentrennhilfsmittel erforderlich ist.

20 Builder

Weiterhin enthält das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise ein oder mehrere Builder, insbesondere zur Verbesserung der Reinigungsleistung. Geeignete Builder sind beispielsweise Alkalimetallcitrate, -gluconate, -nitrilotriacetate, -carbonate und -bicarbonate, insbesondere Natriumcitrat, -gluconat, und -nitrilotriacetat sowie Natrium- und Kaliumcarbonat und -bicarbonat, sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, insbesondere Natrium- und Kaliumhydroxid, Ammoniak und Amine, insbesondere die Alkanolamine Mono-, Di- und Triethanolamin, bzw. deren Mischungen. Hierzu zählen auch die Salze der Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Weinsäure und Benzolhexacarbonsäure sowie Aminotrimethylphosphonsäure, Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 1-

Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure), 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure und Phosphonate. Phosphate sind dagegen weniger geeignet; so führt beispielsweise das als Natriumtripolyphosphat (NaTPP) geläufige Pentanatriumtriphosphat oft zu starken Ausfällungen.

Soll der Builder zudem als pH-stabilisierender Puffer wirken, so werden bevorzugt Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate und -bicarbonate, vorzugsweise Natriumcarbonat (Soda), verwendet, insbesondere zusammen mit Citronensäure bzw. Citrat, welches ggf. *in situ* aus Citronensäure und Hydroxid erzeugt wird, z.B. Natrium- oder Kaliumcitrat, besonders bevorzugt zusammen mit der zuvor beschriebenen Mischung von Citronensäure bzw. Citrat.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei den Citraten – soweit nicht ausdrücklich anders angegeben – um die Salze der dreifach deprotonierten Citronensäure. Aber auch die Mono- und Dihydrogencitrate sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Die genannten Buildersalze können auch in Form ihrer korrespondierenden Säuren bzw. Basen eingesetzt werden, die dann je nach einzustellendem pH-Wert teilweise oder vollständig neutralisiert werden. Genauso können die genannten Säuren in Form ihrer Salze, vorzugsweise ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- sowie Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumsalze, insbesondere Mono-, Di- bzw. Triethanolammoniumsalze, oder deren Mischungen, insbesondere ihrer Natriumsalze, eingesetzt werden, beispielsweise Citronensäure in Form ihres Monohydrats Citronensäure·1H₂O anstelle von Citrat. Die Buildersalze wirken hierbei zusätzlich als Phasentrennhilfsmittel. Die komplexierenden Builder dienen insbesondere auch dazu, bei der Verwendung der Mittel mit hartem Wasser eine klare Anwendungslösung zu gewährleisten.

Besonders bevorzugte Builder sind die Citronensäure bzw. die Citrate. Bevorzugt wird – ggf. *in situ* aus Citronensäure und Hydroxid bzw. Alkanolamin erzeugtem – Citrat aus der Gruppe der Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- sowie Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumcitrate, vorzugsweise Mono-, Di- bzw. Trietha-

nolammoniumcitrate, oder deren Mischungen, insbesondere Natriumcitrat und/oder Kaliumcitrat, besonders bevorzugt Monoethanolammoniumcitrat, da Citrate in sich Builder- und Phasentrennhilfsmiteigenschaften in besonders vorteilhafter Weise vereinen und zudem die Entfernung von Kalkschmutz und bleichbaren Anschmutzungen fördern.

In einer besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel Citronensäure bzw. Citrat und Magnesiumchlorid, insbesondere Monoethanolammoniumcitrat und Magnesiumchlorid.

Die Mittel enthalten Builder und/oder Phasentrennhilfsmittel in einer Gesamtmenge, bezogen auf die Zusammensetzung, von vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 31 Gew.-%, äußerst bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%.

Parfümöle

Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Mittel weiterhin ein oder mehrere Parfümöle, da sie neben der Duftwirkung die Phasentrennung unterstützen und die Reinigungsleistung verbessern. Gerade Parfümöle bereiten bei der Einarbeitung, insbesondere größerer Mengen, in einphasige wäßrige Lösungen oder stabile Emulsionen bzw. Mikroemulsionen regelmäßig Probleme. Durch den Einsatz von Lösungsvermittlern bzw. Emulgatoren können üblicherweise kleinere Parfümölgelalte stabilisiert werden. Ein großer Vorteil der mehrphasigen Mittel gemäß der vorliegenden Erfindung liegt darin, daß eine stabile Einarbeitung der Parfümöle, insbesondere auch in größeren Mengen, ermöglicht wird.

Den Komponenten der im folgenden beschriebenen geeigneten Parfümöle sind in Klammern gesetzte Zahlen nachgeordnet, z.B. „(5,0)“, bei denen es sich um beispielhafte Angaben zur Zusammensetzung des jeweiligen Parfümöls in Gew.-%, bezogen auf das Parfümöl, handelt. So bedeutet „Geraniol (105,0)“, daß das Parfümöl Geraniol z.B. in einer Menge von 105,0 Gew.-% enthalten kann.

Ein geeignetes Parfümöl mit einer frisch fruchtigen Duftnote enthält beispielsweise Dynascone 10 (5,0), Cyclovertal (7,5), Hexylacetat (35,0), Allylheptanoat

(200,0), Amylbutyrat (5,0), Prenylacetat (10,0), Aldehyd C 14 SOG (70,0), Manzanat (15,0), Melusat (30,0), Ortho tert Butylcyclohexylacetat (200,0), Zimtaldehyd (5,0), Isobornylacetat (10,0), Dihydroflorifone TD (2,5), Floramat (100,0), Phenylethylalkohol (30,0), Geraniol (105,0), Cyclohexylsalicylat (150,0) und Citronellol (20,0).

Ein geeignetes Parfümöl mit einer frischen, blumigen Duftnote enthält beispielsweise Bergamotteöl (250,0), Citronenöl Messina (50,0), Citronellal (2,0), Orangenöl süß (50,0), Lavendelöl (50,0), Terpineol (50,0), Lilial (100,0), Phenylethylalkohol (80,0), Citronellol (100,0), Geraniol (20,0), Benzylacetat (60,0), Isoraldein 70 (50,0), Ylang (30,0), Ambroxan 10% in IPM (1,0), Heliotropin (47,0) und Habanolide (60,0).

Ein geeignetes Parfümöl mit agrumiger Duftnote enthält beispielsweise Orangenöl (710,0), α -Pinen (130,0), β -Pinen (20,0), γ -Terpinen (95,0) und Litsea Cubeba Öl (55,0).

Der Gehalt an einem oder mehreren Parfümölen beträgt üblicherweise 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 2 Gew.-%.

Enzyme

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält das Mittel ein oder mehrere Enzyme.

Geeignet sind die in Wasch- und Reinigungsmitteln üblichen Enzyme, beispielsweise Proteasen (z.B. *BLAP 260 L*[®], *BLAP S 260 SLD*[®], *BLAP S 260 ALD*[®], *BLAP S 260 LD*[®] und *BLAP S 260*[®] der Fa. Biozym oder *Durazym*[®], *Savinase*[®] und *Alcalase*[®] der Fa. Novo Nordisk), Amylasen (z.B. *Termamyl*[®] der Fa. Novo Nordisk), Cellulasen (z.B. *KAC 500*[®] der Fa. Kao, *Celluzyme*[®] der Fa. Novo Nordisk), Lipasen (z.B. *Lipolase 100 L*[®] und *Lipolase 100 T*[®] der Fa. Novo Nordisk) und Peroxidasen sowie Reduktasen.

Die nichtionischen Tenside im allgemeinen und die Alkylpolyglycosid im speziellen verbessern die Lagerstabilität der enzymhaltigen Ausführungsform ebenso wie die Citronensäure bzw. ihre Salze und auch die Hydrophobkomponenten, insbesondere die – ggf. veretherten oder veresterten – mono- oder polymeren C₂-C₄-Alkylenglykole, z.B. die unter den Handelsnamen *Dowanol*[®], *Arcosolv*[®] und *Arconate*[®] vertriebenen Produkte sowie Polyethylenglykole und deren Derivate. Hierbei wirkt sich die erfindungsgemäße Mehrphasigkeit des Mittels vorteilhaft auf die Stabilität der Enzyme aus, die vermutlich auf die Anreicherung der Enzyme in der an den vorgenannten stabilisierenden Komponenten reicherer und – im Sinne der Ionenstärke – weniger ionischen oberen Phase II zurückzuführen ist.

pH-Wert

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel kann – in Anpassung an den jeweiligen Anwendungszweck – über einen weiten Bereich vom stark Säuren über die Neutralität bis ins hoch Alkalische variiert werden, bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 12, insbesondere 2 bis 11.

Als pH-Regulatoren eignen sich einerseits Säuren wie die Mineralsäuren, z.B. Salzsäure, insbesondere aber Citronensäure, und andererseits die vorgenannten alkalischen Builder, vorzugsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid sowie Alkanolamine, insbesondere Monoethanolamin.

In einer alkalischen Ausführungsform der Erfindung weisen die Mittel einen pH-Wert von über 7 bis 12 auf, vorzugsweise 8 bis 11, insbesondere 8 bis 10,5, beispielsweise zwischen 8 und 9, z.B. 8,3, für mäßige Alkalinität oder über 9 bis 10,5, 11 oder sogar 12, z.B. 10, für stärkere Alkalinität.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, insbesondere zum manuellen Geschirrspülen, sind die Mittel neutral bis sauer eingestellt mit einem pH-Wert von 3 bis 7, vorzugsweise 3,5 bis 7, insbesondere 4 bis 6,5, besonders bevorzugt 4,5 bis 6,5, äußerst bevorzugt 5 bis 6, beispielsweise 5,5. Zur Einstellung eines solchen pH-Wertes enthalten die Mittel mindestens eine Säure. Geeignet sind anorganische Säuren, beispielsweise die Mineralsäuren, z.B. Salzsäure, und organische Säuren, beispielsweise gesättigte oder ungesättigte C₁₋₆-Mono-, -Di-

sowie -Tricarbonsäuren und -hydroxycarbonsäuren mit einer oder mehreren Hydroxygruppen, z.B. Citronensäure, Maleinsäure, Ameisensäure und Essigsäure, Amidoschwefelsäure, C₆₋₂₂-Fettsäuren und anionaktive Sulfonsäuren, sowie deren Mischungen, z.B. das unter dem Handelsnamen *Sokalan® DCS* von der Fa. BASF erhältliche Bernsteinsäure-Glutarsäure-Adipinsäure-Gemisch. Besonders bevorzugte Säuren sind die Citronensäure, vorzugsweise eingesetzt in Form ihres Monohydrats Citronensäure·1H₂O, und die anionaktiven Sulfonsäuren sowie Kombinationen von Citronensäure mit einer oder mehreren anionaktiven Sulfonsäuren, insbesondere mit Alkylarensulfonsäuren. Die Citronensäure vereint in sich in vorteilhafter Weise Säure-, Builder- und Phasentrennhilfseigenschaften, während die anionaktiven Sulfonsäuren zugleich als Säure und anionisches Tensid wirken. Gegebenenfalls können zusätzlich ein oder mehrere Alkalien eingesetzt werden, beispielsweise die Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumhydroxide und -carbonate sowie Ammoniak bzw. Amine, vorzugsweise Natrium- und Kaliumhydroxid sowie Alkanolamine, wobei Monoethanolamin besonders bevorzugt ist.

Zur Stabilisierung bzw. Pufferung des pH-Wertes enthält das erfindungsgemäße Mittel in einer besonderen Ausführungsform geringe Mengen an entsprechenden Puffersubstanzen, in der beschriebenen alkalischen Ausführungsform beispielsweise Soda oder Natriumbicarbonat.

Verdickungsmittel

Zur Einstellung der Viskosität kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Verdickungsmittel, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, enthalten.

Geeignete Verdickungsmittel sind organische natürliche Verdickungsmittel (Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein), organische abgewandelte Naturstoffe (Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose und dergleichen, Kermehlether),

organische vollsynthetische Verdickungsmittel (Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide) und anorganische Verdickungsmittel (Polykieselsäuren, Tonminerale wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuren).

- 5 Zu den Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen zählen beispielsweise die hochmolekulare mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzten Homopolymere der Acrylsäure (*INCI*-Bezeichnung gemäß *International Dictionary of Cosmetic Ingredients* der *The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA)*: Carbo-
- 10 mer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind u.a. von der Fa. *BFGoodrich* unter dem Handelsnamen *Carbopol*® erhältlich, z.B. *Carbopol*® 940 (Molekulargewicht ca. 4.000.000), *Carbopol*® 941 (Molekulargewicht ca. 1.250.000) oder *Carbopol*® 934 (Molekulargewicht ca. 3.000.000). Weiterhin fallen darunter folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copo-
- 15 lymer von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (*INCI* Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (*CAS*-Bezeichnung gemäß *Chemical Abstracts Service*: 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat
- 20 (CAS 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. *Rohm & Haas* unter den Handelsnamen *Aculyn*® und *Acusol*® erhältlich sind, z.B. die anionischen nicht-assoziativen Polymere *Aculyn*® 33 (vernetzt), *Acusol*® 810 und *Acusol*® 830 (CAS 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits
- 25 vernetzten Copolymere von C₁₀₋₃₀-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (*INCI* Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. *BFGoodrich* unter dem Handelsnamen *Carbopol*® erhältlich sind, z.B. das hydrophobierte
- 30 *Carbopol*® ETD 2623 und *Carbopol*® 1382 (*INCI* Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie *Carbopol*® AQUA 30 (früher *Carbopol*® EX 473).

Bevorzugt Verdickungsmittel sind die Polysaccharide und Heteropolysaccharide, insbesondere die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guaran, Tragacant, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, z.B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulose-
5 sederivate, können alternativ, vorzugsweise aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, z.B. Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-,
10 Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethyl-methyl-cellulose oder Celluloseacetat.

Ein besonders bevorzugtes Polymer ist das mikrobielle anionische Heteropolysaccharid Xanthan Gum, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von 2 bis
15 15×10^6 produziert wird und beispielsweise von der Fa. Kelco unter dem Handelsnamen *Keltrol*[®] erhältlich ist, z.B. als cremefarbenes Pulver *Keltrol*[®] T (Transparent) oder als weißes Granulat *Keltrol*[®] RD (Readily Dispersable).

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Mittel frei von Verdickungsmitteln.

20 Hilfs- und Zusatzstoffe

Neben den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie sie in derartigen Mitteln üblich sind. Hierzu zählen insbesondere Polymere, Soil-Release-Wirkstoffe, Lösungsvermittler, Hydrotrope (z.B. Natriumcumolsulfonat, Octylsulfat, Butylglucosid, Butylgly-
25 kol), Emulgatoren (z.B. Gallusseife), Glanztrocknungsadditive, Reinigungsverstärker, antimikrobielle Wirkstoffe bzw. Desinfektionsmittel, Antistatika, Konservierungsmittel (z.B. Glutaraldehyd), Bleichsysteme und Farbstoffe sowie Trübungsmittel oder auch Hautschutzmittel, wie sie in EP-A-522 556 beschrieben sind. Die Menge an derartigen Zusätzen liegt üblicherweise nicht über 12 Gew.-%
30 im Reinigungsmittel. Die Untergrenze des Einsatzes hängt von der Art des Hilfs-

und Zusatzstoffes ab und kann beispielsweise bei Farbstoffen bis zu 0,001 Gew.-% und darunter betragen. Vorzugsweise liegt die Menge an Hilfs- und Zusatzstoffen zwischen 0,01 und 7 Gew.-%, insbesondere 0,1 und 4 Gew.-%.

5 Ein bevorzugter Hilfs- und Zusatzstoff sind Farbstoffe, da durch ihren Zusatz die Phasen unterschiedlich angefärbt werden können, was die visuelle Wahrnehmung der getrennten Phasen wie auch Verfolgung der Emulsionsbildung bzw. -auftrennung erleichtert, und so die Handhabung des Mittels noch leichter gestaltet wird.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines zwei- oder mehrphasigen Reinigungsmittels nach einem der vorstehenden Ansprüche durch Aufmischen unmittelbar aus seinen Komponenten, gegebenenfalls anschließendes Durchmischen und/oder abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion.

15 Komponenten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind alle vorgenannten Stoffe und Substanzen, die in dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel enthalten sein können.

Vorzugsweise werden zur Einstellung der Phasenmengenverhältnisse nach Auftrennung der temporären Emulsion gegebenenfalls ein- oder mehrmals weitere
20 Anteile mindestens einer Komponente zugesetzt, gegebenenfalls wird anschließend durchmischt und/oder abschließend zur Auftrennung der temporären Emulsion stehen gelassen.

Ferner können die erfindungsgemäßen Mittel auch dadurch hergestellt werden, daß zunächst eine einphasige Zusammensetzung hergestellt wird, die vorzugs-
25 weise im wesentlichen homogen ist und der man anschließend weitere, gegebenenfalls zusätzliche Komponenten zusetzt, die eine Auftrennung des Mittels in zwei oder mehrere Phasen bewirken.

Die weiteren, gegebenenfalls zusätzlichen Komponenten sind vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Alkohole, Säuren, Basen und/oder Fettalkoholpolyglykoether ausgewählt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zunächst eine einphasige Zusammensetzung umfassend wenigstens ein anionisches und/oder nichtionisches und/oder amphoterer Tensid und/oder wenigstens ein Builder und/oder wenigstens ein organisches Lösungsmittel und/oder wenigstens ein Verdickungsmittel und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe hergestellt und anschließend Citronensäure, vorzugsweise Citronensäuremonohydrat, *n*-Propanol, Monoethanolamin, Wasser sowie gegebenenfalls Fettalkoholpolyglykoether zwecks Ausbildung einer zwei- oder mehrphasigen Zusammensetzung zugesetzt.

Weiterhin ist es bevorzugt zunächst eine einphasige Zusammensetzung umfassend Fettalkoholpolyglykoethersulfat, Fettalkoholpolyglykoether, Fettsäurealkanolamid, Aminoxid, amphoterer Tensid, Betain, 1,2-Propandiol, Ethanol, Natriumsulfat, Natriumchlorid, Wasser sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe herzustellen, und anschließend Citronensäure, vorzugsweise Citronensäuremonohydrat, *n*-Propanol, Monoethanolamin, Wasser sowie gegebenenfalls Fettalkoholpolyglykoether zwecks Ausbildung einer zwei- oder mehrphasigen Zusammensetzung zuzusetzen.

Es ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, die intermediär erhaltene einphasige Zusammensetzung mit wenigstens 6 Gew.-% Citronensäuremonohydrat, wenigstens 6 Gew.-% *n*-Propanol und einer solchen Menge an Monoethanolamin zu versetzen, so daß die resultierende Zusammensetzung einen pH-Wert von etwa 5,0 aufweist.

Beispielsweise erhält man ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel beziehungsweise Hangeschirrspülmittel indem man zunächst eine einphasige Zusammensetzung, umfassend 13 Gew.-% Fettalkoholpolyglykoethersulfat, 15 Gew.-% Fettalkoholpolyglykoether, 1,5 Gew.-% Fettsäurealkanolamid, 1,5 Gew.-% Aminoxid, 2,2 Gew.-% amphoterer Tensid/Betain, 0,1 Gew.-% 1,2-Propandiol,

6,5 Gew.-% Ethanol, 0,4 Gew.-% Natriumsulfat und 0,2 Gew.-% Natriumchlorid und 55,3 Gew.-% Wasser herstellt, welche dann durch nachfolgende Zugabe von 7,1 Gew.-%, bezogen auf die einphasige Zusammensetzung, Citronensäuremonohydrat, 5,7 Gew.-%, bezogen auf die einphasige Zusammensetzung, *n*-Propanol, 6,0 Gew.-%, bezogen auf die einphasige Zusammensetzung, Monoethanolamin, und 7,1 Gew.-%, bezogen auf die einphasige Zusammensetzung, Fettalkoholpolyglykoether in ein zweiphasiges Reinigungsmittel umgewandelt wird.

Beispiele

Die erfindungsgemäßen Mittel E1 bis E6 wurden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt. In Tabelle 1 ist jeweils die Zusammensetzung in Gew.-% wiedergegeben.

Tabelle 1

Zusammensetzung	E1	E2	E3	E4	E5	E6
Na-C ₁₂₋₁₄ -Fettalkohol+1.3EO-sulfat	20	20	–	–	–	–
sek. Na-C ₁₃₋₁₇ -Alkansulfonat ^[a]	–	–	20	20	20	20
C ₁₂₋₁₆ -Fettalkohol-1.4-glucosid	4	4	4	4	4	4
C ₈ -Fettalkohol+1.2PO+8.4EO	–	5	–	–	–	5
C ₈₋₁₀ -Fettalkohol+5EO	–	–	–	–	–	–
C ₁₂₋₁₄ -Fettalkohol+6EO	–	–	–	–	–	–
C ₁₂₋₁₄ -Fettalkohol+3EO	–	–	–	–	–	–
Cocoamidopropylbetain	4	4	4	4	4	4
Di-n-octylether	5	5	5	5	5	5
Ethanol	–	–	10	–	–	–
Isopropanol	10	–	–	–	–	–
n-Propanol	–	10	–	10	10	10
Dipropylenglykolmethylether ^[b]	–	–	–	–	–	–
Butoxyisopropanol ^[c]	–	–	–	–	–	–
Citronensäure·H ₂ O	14	10	13	–	11	8
MgCl ₂ ·6H ₂ O	–	–	–	15	10	–
Monoethanolamin	9,8	6,7	9,4	–	9,3	5,5
NaOH	–	–	–	–	–	–
KOH	–	–	–	–	–	–
Parfümöl	1	1	1	1	1	1
Farbstoff	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

^[a] Hostapur® SAS 60 (Clariant)

^[b] Dowanol® DPM

^[c] Dowanol® PnB

Die in Tabelle 1 aufgeführten Reinigungsmittelzusammensetzungen zeigten durchweg zwei klare kontinuierliche Phasen, welche beim Schütteln temporär

in Emulsion bildeten. Auch nach mehrfachem Schütteln bildeten sich beim Steh nassen wieder getrennte Phasen aus.

Die erfindungsgemäßen zweiphasigen Mittel E7 bis E12 wurden ebenfalls nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt. In Tabelle 2 ist jeweils die Zusammensetzung in Gew.-% wiedergegeben. Darüber hinaus sind in Tabelle 2 die jeweiligen Volumenanteile (T) der unteren (u) und oberen Phase (o) aufgeführt.

Tabelle 2

Zusammensetzung	E7	E8	E9	E10	E11	E12
AS Texapon SPN 70	13	13	13	13	13	13
AS Texapon Ke 3419	15	15	15	15	15	15
AS Neodol 91-6	4,5	4,5	7,0	8,0	8,0	9,0
AS Dehyton AB 30	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
AS Glucamid	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
AS Genaminox LA	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ethanol	6,5	6,5	6,0	6,0	6,0	6,0
n-Propanol	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Citronensäure-H ₂ O	8,0	16,0	8,0	8,0	10,0	16,0
Monoethanolamin	6,2	12,5	6,3	6,3	7,7	11,8
Parfümö1 84-3090	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Farbstoff (Sicovit-Patentblau)	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
pH-Wert	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Aussehen	u: 1 T klar o: 2,5 T klar	u: 1 T klar o: 2 T klar	u: 1 T klar o: 3,5 T klar	u: 1 T klar o: 4 T klar	u: 1 T klar o: 3 T klar	u: 1 T klar o: 2 T klar
Aussehen nach 1 Woche	u: 1 T klar o: 2,5 T klar	u: 1 T klar o: 2 T klar	u: 1 T klar o: 3,5 T klar	u: 1 T klar o: 4 T klar	u: 1 T klar o: 3 T klar	u: 1 T klar o: 2 T klar

Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß die erfindungsgemäß n Reinigungsmittel durchweg als zweiphasig Zusammensetzungen erhalten wurden. Die jeweiligen Volumenanteile der durchweg klaren Phasen beziehungsweise die Phasengrenze sind durch geeignete Wahl der Inhaltsstoffe gezielt einstellbar beziehungsweise verschiebbar. Das optische Erscheinungsbild ändert sich auch nach längerem Lagern bzw. Stehenlassen nicht, d.h. es wurde keine Niederschlagsbildung beobachtet.

In nachfolgender Tabelle 3 sind die Zusammensetzungen V1 eines üblichen Handgeschirrspülmittels des Standes der Technik angegeben.

Tabelle 3

Zusammensetzung	V1
AS Texapon SPN 70	13
AS Texapon Ke 3419	15
AS Neodol 91-6	4,5
AS Dehyton AB 30	2,2
AS Glucamid	1,3
AS Genaminox LA	1,5
Ethanol	6,5
1,2-Propandiol	0,1
Natriumsulfat	0,4
Natriumchlorid	0,2
Wasser	ad 100
Aussehen	einphasig

Zum Nachweis des hervorragenden Reinigungsvermögens der Reinigungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung wurden die Reinigungsleistung von V1 und von E7 untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

	V1	E7
Spülvermögen [%] (bezogen auf Laborstandard)		
Fettschmutz I	117	110
Fettschmutz II	119	119
Mischschmutz I	105	108
Mischschmutz II	100	117
Mischschmutz III	102	116
Schaumvermögen [ml]		
ohne Fettbelastung	90	105
+ 5 ml Öl/l	75	75
+ 10 ml Öl/l	60	55
Emulgiervermögen [ml]		
separiertes Wasser nach 1h / 4h	3 / 14	4 / 17

Die erhaltenen Resultate zeigen, daß das erfindungsgemäße zweiphasige Handgeschirrspülmittel E7 ein exzellentes, gegenüber dem herkömmlichen Handgeschirrspülmittel V1 verbessertes Spülvermögen aufweist. Auch das Emulgier- und Schaumvermögen von E7 ist als sehr gut zu bewerten.

Patentansprüche

1. Wäßriges flüssiges mehrphasiges tensidhaltiges Reinigungsmittel, insbesondere Handgeschirrspülmittel, mit wenigstens zwei Phasen, das mindestens eine untere wäßrige Phase I sowie eine obere wäßrige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt,
s **dadurch gekennzeichnet, daß es mehr als 2 Gew.-% mindestens eines organischen Lösungsmittels enthält.**
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein organisches Lösungsmittel in einer Menge von mehr als 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, besonders**
10 **bevorzugt 7 bis 15 Gew.-%, enthält.**
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere organische Lösungsmittel aus der Gruppe Ethanol, Isopropanol, *n*-Propanol, Dipropylenglykolether und Butoxyisopropanol, insbesondere Isopropanol und/oder *n*-Propanol und besonders bevorzugt**
15 **ein Lösungsmittelgemisch aus Ethanol und *n*-Propanol enthält.**
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß die kontinuierlichen Phasen I und II durch eine scharfe Grenzfläche gegeneinander abgegrenzt sind.**
5. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,**
20 **daß eine oder beide der kontinuierlichen Phasen I und II Teile, bevorzugt 0,1 bis 25 Vol.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der jeweiligen kontinuierlichen Phase, der jeweils anderen Phase als Dispersionsmittel enthalten.**
6. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet,**
25 **daß Phase I in Mengen von 0,1 bis 25 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 15 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Phase II, in Phase II emulgiert ist.**

7. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
daß neben den kontinuierlichen Phasen I und II ein Teil der beiden Phasen
als Emulsion einer der beiden Phasen in der anderen Phase vorliegt, wobei
diese Emulsion durch zwei scharfe Grenzflächen, eine obere und eine untere,
5 gegenüber den nicht an der Emulsion beteiligten Teilen der Phasen I und II abgegrenzt ist.
8. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
daß es Phase I und Phase II in einem Volumenverhältnis von 90 : 10 bis
10 : 90, vorzugsweise 75 : 25 bis 15 : 85, insbesondere 60 : 40 bis 20 : 80,
10 enthält.
9. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
daß es ein oder mehrere anionische Tenside enthält.
10. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
daß es als anionische Tenside Fettalkoholpolyglykolethersulfate, vorzugs-
15 weise Magnesium- und/oder Natriumfettalkoholpolyglykolethersulfate, enthält.
11. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
daß es ein oder mehrere nichtionische Tenside, vorzugsweise Alkylpolygly-
koside C₆-C₂₂- und/oder Alkylalkoholpolyglykolether und/oder Aminoxide,
20 enthält.
12. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
daß es ein oder mehrere amphotere Tenside, vorzugsweise Betain, enthält.
13. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
daß es zusätzlich Hydrophobkomponenten aus der Gruppe der Dialkylether
25 mit gleichen oder verschiedenen C₄- bis C₁₄-Alkylresten, insbesondere Dioctylether, der Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 100 bis 300 °C, insbesondere 140 bis 280 °C, der etherischen Öle, insbesondere Limonen und Pine Oil, und deren Mischungen, insbesondere Mischungen von zwei oder drei der genannten Hydrophobkomponenten, enthält.

14. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
daß es zusätzlich in oder mehrere Phasentrennhilfsmittel, insbesondere
Magnesiumchlorid, enthält.
15. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
5 **daß es zusätzlich ein oder mehrere Builder, vorzugsweise Citronensäure**
bzw. Citrate, insbesondere Triethanolammoniumcitrat, enthält.
16. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
daß es ein oder mehrere Parfümöle enthält.
17. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,
10 **daß es ein oder mehrere Enzyme enthält.**
18. Verfahren zur Herstellung eines zwei- oder mehrphasigen Reinigungsmittels
nach einem der vorstehenden Ansprüche durch Aufmischen unmittelbar aus
seinen Komponenten, gegebenenfalls anschließendes Durchmischen
und/oder abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporä-
15 ren Emulsion.
19. Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei zur Einstellung der Phasenmengen-
verhältnisse nach Auftrennung der temporären Emulsion gegebenenfalls ein-
oder mehrmals weitere Anteile mindestens einer Komponente zugesetzt
werden, gegebenenfalls anschließend durchmischt wird und/oder abschlie-
20 ßend zur Auftrennung der temporären Emulsion diese stehen läßt.
20. Verfahren zur Herstellung eines zwei- oder mehrphasigen Mittels nach ei-
nem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 17, wobei zunächst eine einphasige
Zusammensetzung hergestellt wird, die vorzugsweise im wesentlichen ho-
mogene ist und der man anschließend weitere, gegebenenfalls zusätzliche
25 Komponenten zusetzt, die eine Auftrennung des Mittels in zwei oder mehre-
re Phasen bewirken.

21. Verfahren gemäß Anspruch 20, wobei die weiteren, gegebenenfalls zusätzlichen Komponenten ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Alkohole, Säuren, Basen und/oder Fettalkoholpolyglykolether.
22. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 20 oder 21, wobei zunächst eine
5 homogene einphasige Zusammensetzung umfassend wenigstens ein anionisches und/oder nichtionisches und/oder amphoterer Tensid und/oder wenigstens ein Builder und/oder wenigstens ein organisches Lösungsmittel und/oder wenigstens ein Verdickungsmittel und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe hergestellt wird und anschließend Citronensäure, vorzugsweise
10 Citronensäuremonohydrat, *n*-Propanol, Monoethanolamin, Wasser sowie gegebenenfalls Fettalkoholpolyglykolether zwecks Ausbildung einer zwei- oder mehrphasigen Zusammensetzung zugesetzt werden.
23. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 20 bis 22, wobei zunächst eine homogene einphasige Zusammensetzung umfassend Fettalkoholpolyglykolethersulfat, Fettalkoholpolyglykolether, Fettsäurealkanolamid, Aminoxid, amphoterer Tensid, Betain, 1,2-Propandiol, Ethanol, Natriumsulfat, Natriumchlorid, Wasser sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe hergestellt wird, und anschließend Citronensäure, vorzugsweise Citronensäuremonohydrat,
15 *n*-Propanol, Monoethanolamin, Wasser sowie gegebenenfalls Fettalkoholpolyglykolether zwecks Ausbildung einer zwei- oder mehrphasigen Zusammensetzung zugesetzt werden.
24. Verwendung eines Mittels nach einem der vorstehenden Mittelansprüche zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere von Geschirr.
- 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/10195

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/00 C11D3/43 C11D3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 18 16 927 A (UNILEVER NV) 17 July 1969 (1969-07-17) claims; examples 2-16 ---	1-11, 13-16, 18
X	US 4 749 516 A (BRUSKY JEANNE A) 7 June 1988 (1988-06-07) column 5; claims; examples ---	1, 2, 4-9, 11-16, 18, 19
X	DE 198 11 386 A (HENKEL KGAA) 23 September 1999 (1999-09-23) claims; examples ---	1, 2, 4-9, 11, 13-16, 18, 19, 24
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 January 2001

Date of mailing of the international search report

29/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pfannenstein, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/10195

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, US, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, vol. 4, no. 107, 1 July 1987 (1987-07-01), page 106 XP002123618 ISSN: 0009-2258 & JP 61 296099 A (LION CORP) 26 December 1986 (1986-12-26) ---	1-11, 14, 15
X	WO 98 04761 A (DOW CHEMICAL CO) 5 February 1998 (1998-02-05) claims 12-23; examples ---	1, 2, 4-9, 14, 18-21, 24
P, X	WO 00 39270 A (HENKEL KGAA) 6 July 2000 (2000-07-06) claims; examples ---	1, 2, 4-11, 13-16, 18, 19, 24
E	WO 00 61716 A (HENKEL KGAA) 19 October 2000 (2000-10-19) page 6; claims; examples -----	1-10, 14, 16, 18, 19, 24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/10195

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1816927	A	17-07-1969	AT 291410 B	15-06-1971
			BE 726198 A	27-06-1969
			CH 507362 A	15-05-1971
			ES 361881 A	01-12-1970
			FR 1604313 A	11-10-1971
			GB 1247189 A	22-09-1971
			LU 55174 A	08-08-1969
			NL 6818495 A	01-07-1969
			SE 374133 B	24-02-1975
US 4749516	A	07-06-1988	AU 6307986 A	26-03-1987
			EP 0216355 A	01-04-1987
			ES 2001702 A	01-06-1988
			JP 62096600 A	06-05-1987
			NO 863794 A	25-03-1987
			NZ 217651 A	27-09-1989
DE 19811386	A	23-09-1999	WO 9947635 A	23-09-1999
			EP 1064349 A	03-01-2001
WO 9804761	A	05-02-1998	AU 711474 B	14-10-1999
			AU 3814797 A	20-02-1998
			BR 9702359 A	20-07-1999
			CA 2232976 A	05-02-1998
			CN 1199430 A	18-11-1998
			EP 0866889 A	30-09-1998
			JP 11513077 T	09-11-1999
WO 0039270	A	06-07-2000	DE 19859774 A	29-06-2000
			AU 3038400 A	31-07-2000
			WO 9947635 A	23-09-1999
			EP 1064349 A	03-01-2001
WO 0061716	A	19-10-2000	DE 19915837 A	12-10-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern 1215 Aktenzeichen

PCT/EP 00/10195

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D17/00 C11D3/43 C11D3/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 18 16 927 A (UNILEVER NV) 17. Juli 1969 (1969-07-17) Ansprüche; Beispiele 2-16 ---	1-11, 13-16, 18
X	US 4 749 516 A (BRUSKY JEANNE A) 7. Juni 1988 (1988-06-07) Spalte 5; Ansprüche; Beispiele ---	1, 2, 4-9, 11-16, 18, 19
X	DE 198 11 386 A (HENKEL KGAA) 23. September 1999 (1999-09-23) Ansprüche; Beispiele ---	1, 2, 4-9, 11, 13-16, 18, 19, 24
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Januar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/01/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pfannenstein, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern 1ales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10195

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES,US,AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, Bd. 4, Nr. 107, 1. Juli 1987 (1987-07-01), Seite 106 XP002123618 ISSN: 0009-2258 & JP 61 296099 A (LION CORP) 26. Dezember 1986 (1986-12-26) ---	1-11,14, 15
X	WO 98 04761 A (DOW CHEMICAL CO) 5. Februar 1998 (1998-02-05) Ansprüche 12-23; Beispiele ---	1,2,4-9, 14, 18-21,24
P,X	WO 00 39270 A (HENKEL KGAA) 6. Juli 2000 (2000-07-06) Ansprüche; Beispiele ---	1,2, 4-11, 13-16, 18,19,24
E	WO 00 61716 A (HENKEL KGAA) 19. Oktober 2000 (2000-10-19) Seite 6; Ansprüche; Beispiele -----	1-10,14, 16,18, 19,24

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. ales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10195

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1816927 A	17-07-1969	AT 291410 B	15-06-1971
		BE 726198 A	27-06-1969
		CH 507362 A	15-05-1971
		ES 361881 A	01-12-1970
		FR 1604313 A	11-10-1971
		GB 1247189 A	22-09-1971
		LU 55174 A	08-08-1969
		NL 6818495 A	01-07-1969
US 4749516 A	07-06-1988	SE 374133 B	24-02-1975
		AU 6307986 A	26-03-1987
		EP 0216355 A	01-04-1987
		ES 2001702 A	01-06-1988
		JP 62096600 A	06-05-1987
		NO 863794 A	25-03-1987
		NZ 217651 A	27-09-1989
DE 19811386 A	23-09-1999	WO 9947635 A	23-09-1999
		EP 1064349 A	03-01-2001
WO 9804761 A	05-02-1998	AU 711474 B	14-10-1999
		AU 3814797 A	20-02-1998
		BR 9702359 A	20-07-1999
		CA 2232976 A	05-02-1998
		CN 1199430 A	18-11-1998
		EP 0866889 A	30-09-1998
		JP 11513077 T	09-11-1999
WO 0039270 A	06-07-2000	DE 19859774 A	29-06-2000
		AU 3038400 A	31-07-2000
		WO 9947635 A	23-09-1999
		EP 1064349 A	03-01-2001
WO 0061716 A	19-10-2000	DE 19915837 A	12-10-2000